

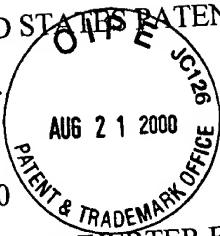
#3

PATENT

S/N 09/577080

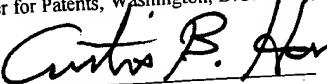
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Uenishi, et al.  
Serial No.: 09/577080  
Filed: May 23, 2000  
Title: CATALYTIC CONVERTER FOR CLEANING EXHAUST GAS



Examiner: Unknown  
Group Art Unit: 3747  
Docket No.: 10921.88US01

CERTIFICATE UNDER 37 CFR 1.8: The undersigned hereby certifies that this Transmittal Letter and the paper, as described herein, are being deposited in the United States Postal Service, as first class mail, with sufficient postage, in an envelope addressed to: MISSING PARTS Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231, on August 15, 2000.

By:   
Curtis B. Hamre

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Applicants enclose herewith certified copies of JAPANESE applications, Serial No. 11-143624, filed May 24, 1999, and Serial No. 2000-128799, filed April 28, 2000, the right of priority of which is claimed under 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

MERCHANT & GOULD P.C.  
P.O. Box 2903  
Minneapolis, Minnesota 55402-0903  
(612) 332-5300

By   
Curtis B. Hamre  
Reg. No. 29,165

Dated: August 15, 2000

CBH/rw



日本特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2000年 4月28日

出願番号

Application Number:

特願2000-128799

出願人

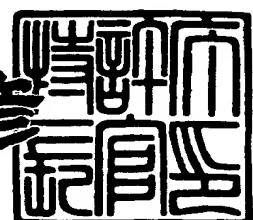
Applicant(s):

ダイハツ工業株式会社

2000年 5月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3039672

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P12-120428  
【提出日】 平成12年 4月28日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B01J 23/00  
B01D 53/36  
【発明の名称】 排ガス浄化用触媒  
【請求項の数】 4  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府池田市桃園2丁目1番1号 ダイハツ工業株式会社内  
【氏名】 上西 真里  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府池田市桃園2丁目1番1号 ダイハツ工業株式会社内  
【氏名】 丹 功  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府池田市桃園2丁目1番1号 ダイハツ工業株式会社内  
【氏名】 田中 裕久  
【特許出願人】  
【識別番号】 000002967  
【氏名又は名称】 ダイハツ工業株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100086380  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 吉田 稔  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100103078

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 達也

【連絡先】 06-6764-6664

【選任した代理人】

【識別番号】 100105832

【弁理士】

【氏名又は名称】 福元 義和

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第143624号

【出願日】 平成11年 5月24日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 024198

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9503494

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

【特許請求の範囲】

【請求項1】 パラジウムが担持されたアルミナを含む第1被覆層が耐熱性支持担体上に形成されているとともに、プラチナおよびロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物とプラチナおよびロジウムが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物を含む第2被覆層が上記第1被覆層上に形成されてなることを特徴とする、排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 上記第2被覆層の表層部にはさらに、プラチナおよびロジウムが共存担持され、またはプラチナおよびロジウムのうちの一方が単独担持されている、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 上記第1被覆層内には、無機酸のバリウム塩が含有されている、請求項1または2に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 上記セリウム系複合酸化物は、一般式、

【化1】



で表され、Mはセリウムおよびジルコニウム以外の希土類元素またはアルカリ土類金属元素であり、ZはMの酸化数および原子割合によって決まる酸素欠損量を表し、 $0.4 \leq x+y \leq 0.9$ 、 $0.4 \leq x \leq 0.7$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ である、請求項1ないし3のいずれか1つに記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本願発明は、自動車などの内燃機関から排出される排ガス中に含まれる窒素酸化物 ( $NO_X$ )、一酸化炭素 (CO)、および炭化水素 (HC)などを効率良く浄化するための排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

排ガス中に含まれるNO<sub>X</sub>、CO、HCなどの有害物質を浄化するために従来から最も広く用いられている触媒としては、プラチナ、パラジウム、ロジウムなどの貴金属を活性物質とした、いわゆる三元触媒がある。この三元触媒は、NO<sub>X</sub>からN<sub>2</sub>への還元反応、あるいはCOからCO<sub>2</sub>およびHCからCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oへの酸化反応の触媒として作用するものである。すなわち、三元触媒は、酸化反応および還元反応の両反応の触媒として作用することができ、排気ガス中に含まれるNO<sub>X</sub>、CO、HCなどの有害物質を浄化できるのである。

#### 【0003】

そのため、三元触媒の活性の向上を図るべく様々な研究がなされており、たとえば酸化セリウム( CeO<sub>2</sub> )が有する気相中の酸素を吸収または放出する機能、いわゆる酸素ストレージ能(OSC)に着目したものがある。すなわち、酸化セリウムを三元触媒と共に存させることにより気相雰囲気中の酸素濃度を調整するとともに、調整された気相雰囲気中における三元触媒によるNO<sub>X</sub>の還元反応、ならびにCOおよびHCの酸化反応の効率の向上を図ろうとするものである。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところで、自動車用の排ガス浄化用触媒は、今後厳しさを増すコールドエミッションへの対応として床下から、より内燃機関に近いマニバータ位置に搭載される傾向にある。そのため、三元触媒を含んだ排ガス浄化用触媒は、実用的には、例えば900°C以上(場合によっては1000°C以上)の高温に曝されることもあり、このような高温下における高い耐久性が要求される。その一方で、内燃機関が始動した直後のように、内燃機関が十分に暖機されていない比較的低温下においても、高い触媒活性が要求される。

#### 【0005】

本願発明は、上記した事情のもとで考え出されたものであって、高温条件下に長時間曝された後においても、高い触媒活性を維持するとともに、比較的低温下においても有効に作用することができる排ガス浄化触媒を提供することをその課題とする。

#### 【0006】

## 【発明の開示】

上記の課題を解決するため、本願発明では、次の技術的手段を講じている。

## 【0007】

すなわち、本願発明によれば、パラジウムが担持されたアルミナを含む第1被覆層が耐熱性支持担体上に形成されているとともに、プラチナおよびロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物とプラチナおよびロジウムが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物を含む第2被覆層が上記第1被覆層上に形成されることを特徴とする、排ガス浄化用触媒が提供される。

## 【0008】

上記排ガス浄化用触媒においては、低温活性に優れるパラジウム(Pd)がアルミナに担持されて第1被覆層に含まれているので、低温排ガス、特にHCを良好に浄化することができる。すなわち、パラジウムを含むことによって内燃機関が十分に暖機されていない段階においても、HCなどを含む排ガスを十分に浄化することができる。また、内層側である第1被覆層にパラジウムを含んでいれば、パラジウムの活性を低下させる排ガス中の被毒成分の影響を低減させることができる。

## 【0009】

一方、第2被覆層には、熱安定性に優れ、かつOSC能を有する担体であるセリウム系複合酸化物やジルコニウム系複合酸化物にプラチナ(Pt)およびロジウム(Rh)が共存担持された状態で含まれているため、高温における触媒活性を高めることができる。

## 【0010】

ここで、第1被覆層におけるアルミナの量は、耐熱性支持担体1リットル(見掛け体積)当たり30~70g(以後g/1-catと示す)が好適である。また、第1被覆層内は、パラジウムの活性を阻害しない範囲でセリウム系複合酸化物を含んでいてよい。この場合のセリウム系複合酸化物の量は、0~45g/1-catが好適である。

## 【0011】

第2被覆層におけるセリウム系複合酸化物の量は、60~100g/1-cat

が好適であり、ジルコニウム系複合酸化物の量は、40～70g／1-cat が好適である。さらに、第2被覆層には、アルミナ等の耐熱性無機酸化物を添加してもよい。この場合に添加される耐熱性無機酸化物としては、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、セリア ( $\text{CeO}_2$ )、セリウム系複合酸化物、ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ )、ジルコニウム系複合酸化物、シリカ ( $\text{SiO}_2$ )、チタニア ( $\text{TiO}_2$ )、マグネシア ( $\text{MgO}$ ) などが用いられるが、アルミナ、セリウム系複合酸化物、あるいはジルコニウム系複合酸化物を用いることが好ましい。耐熱性無機酸化物の添加量は、通常、30～60g／1-cat とされる。

#### 【0012】

なお、ロジウムおよびプラチナを同一担体上に共存させるとともに、パラジウムは別の担体に担持させるのは、プラチナとロジウムとは相性が良いために、これらを同一の担体上に共存させることができが好ましく、一方、ロジウムとパラジウムとは、高温では合金となり各々の特性を損なうために触媒としては相性が悪く、これらを同一の担体上に共存させることができが好ましくないからである。

#### 【0013】

好ましくはさらに、上記第2被覆層の表層部には、プラチナおよびロジウムのうちの少なくとも一方が担持される。なお、プラチナおよびロジウムは、これらが共存した状態で第2被覆層の表層部に担持させても、一方を単独で担持させてよい。

#### 【0014】

この構成では、触媒活性物質であるプラチナやロジウムが第2被覆層の表層部に担持されているため、応答性良く排ガスを浄化することができ、たとえば内燃機関が始動した直後に排出される低温の排ガスであっても、それを有効に浄化することができる。

#### 【0015】

ここで、ロジウムおよびプラチナの担体として用いられるセリウム系複合酸化物としては、酸化セリウムと酸化ジルコニウムとを含むセリウム系複合酸化物、あるいはこの複合酸化物に少量の希土類元素やアルカリ土類金属元素などを添加しものなどが挙げられる。すなわち、上記セリウム系複合酸化物としては、一般

式、 $Ce_{1-(x+y)} Zr_x M_y O_{2-z}$  ( $M$ はセリウムおよびジルコニウム以外の希土類元素またはアルカリ土類金属元素) で表されるものが好適に使用される。ここで、 $Z$ は $M$ の酸化数および原子割合によって決まる酸素欠損量を表し、 $0.4 \leq x + y \leq 0.7$ 、 $0.4 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ とされる。ここで、本発明で使用される希土類元素としては $Pr$ 、 $Tb$ 、 $Nd$ 、 $Y$ 、 $La$ などが挙げられ、アルカリ土類元素としては $Mg$ あるいは $Ca$ などが挙げられる。

#### 【0016】

なお、酸化セリウムと酸化ジルコニウムとを含むセリウム系複合酸化物においては、酸化セリウム結晶中のセリウム元素の一部がジルコニウム元素で置換固溶されていることが好ましい。セリウム元素の一部をジルコニウム元素で置換固溶させれば、酸化セリウムの粒成長が抑制されて耐熱性が向上するからである。また、セリウムおよびジルコニウム以外の希土類元素またはアルカリ土類元素が複合させれば、これによっても耐熱性が向上する。

#### 【0017】

一方、ロジウムおよびプラチナの担体としてジルコニウム系複合酸化物としては、酸化ジルコニウムと酸化セリウムとを含むジルコニウム系複合酸化物、あるいはこの複合酸化物に少量の希土類元素やアルカリ土類金属元素などを添加したものなどが挙げられる。

#### 【0018】

好ましくは、第1被覆層内に硫酸バリウムや硝酸バリウム等の無機酸のバリウム塩を添加する。そうすれば、被覆層を複数層としてその内層にパラジウムを含ませることによる効果に加えて、バリウム塩を添加することによる効果によっても、パラジウムの活性低下をより有効に抑制することができる。

#### 【0019】

以上に説明した排ガス浄化用触媒は、たとえば次のようにして製造される。

#### 【0020】

まず、パラジウムを担持したアルミナを、必要に応じて硫酸バリウムなどの無機酸のバリウム塩やセリウム系複合酸化物と混合したものをスラリー状とし、このスラリーを耐熱性支持担体に被覆した後に、たとえば300°Cで3時間程度熱

処理して第1被覆層を形成する。

#### 【0021】

アルミナへのパラジウムの担持は、パラジウムを含む塩の溶液を調製して、これにアルミナを含浸させた後に熱処理すればよい。パラジウム塩の溶液としては、硝酸塩水溶液、塩化物水溶液などが用いられる。また、パラジウム塩の溶液は、約1～20重量%のパラジウム塩を含み、含浸後の熱処理は、好ましくは約50～200°Cで約1～48時間、加えて、約350～1000°C（好ましくは400～800°C）で約1～12時間（好ましくは約2～4時間）焼成することにより行う。

#### 【0022】

ここで、耐熱性支持担体としては、コーデュライト、ムライト、 $\alpha$ -アルミナ、金属（たとえばステンレス鋼）などからなり、多数のセルが形成されたハニカム担体を用いることができる。このハニカム担体を用いる場合には、各セルの内表面に第1被覆層が形成される。

#### 【0023】

次いで、予めロジウムとプラチナとを共存担持したセリウム系複合酸化物およびジルコニア系複合酸化物を、必要に応じて耐熱性無機酸化物と混合したものをスラリー状とし、このスラリーを第1被覆層上に被覆した後、たとえば300°Cで6時間程度熱処理して第2被覆層を形成する。

#### 【0024】

セリウム系複合酸化物は、公知の方法（共沈法やアルコキシド法）により所望の組成に調整することができる。たとえば、所定の化学量論比となるようにセリウム、ジルコニア、必要に応じてセリウム以外の希土類元素やアルカリ土類金属元素を含む塩の溶液を調製して、この溶液にアルカリ性水溶液を加え、セリウム、ジルコニア、必要に応じて希土類元素を含む塩を共沈させた後、この共沈物を熱処理するか、あるいはセリウム、ジルコニア、必要に応じて希土類元素を含む混合アルコキシド溶液を調製し、この混合アルコキシド溶液に脱イオン水を加えて、共沈あるいは加水分解させて、この共沈物あるいは加水分解生成物を熱処理することにより行われる。ここで用いるジルコニア源としては、一般的

工業的用途に用いられる1～3%程度のハフニウムを含んだものでよく、本願発明では、ハフニウム含有分をジルコニウムとみなして組成計算している。

## 【0025】

この場合に用いるセリウムおよびセリウム以外の希土類元素の塩、あるいはアルカリ土類元素の塩としては、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、リン酸塩などの無機塩や、酢酸塩、シュウ酸塩などの有機塩を用いる。また、ジルコニウムの塩としては、オキシ塩化物、オキシ硝酸塩、オキシ硫酸塩などの無機物の他、オキシ酢酸塩などの有機酸を使用することができる。さらに、アルカリ水溶液としては、アンモニア水溶液、炭酸アンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などが用いられる。

## 【0026】

また、混合アルコキシド溶液のアルコキシドとしては、セリウム、ジルコニウム、および希土類元素のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどやこれらのエチレンオキサイド付加物などが用いられる。

## 【0027】

さらに、得られた共沈物あるいは加水分解生成物を熱処理するに際しては、これらの共沈物あるいは加水分解生成物を濾過洗浄後、好ましくは約50～200℃で約1～48時間乾燥し、得られた乾燥物を約350～1000℃、好ましくは400～800℃で約1～12時間焼成することにより行う。

## 【0028】

なお、ジルコニウム系複合酸化物は、セリウム系複合酸化物の調製方法と同様な手順を経て、所望の組成に調製することができる。

## 【0029】

セリウム系複合酸化物へのプラチナとロジウムの共存担持は、たとえばプラチナおよびロジウム含む塩の溶液を調製して、この溶液にセリウム系複合酸化物を含浸させた後に熱処理すればよい。熱処理の条件は、アルミナへのパラジウム担持の場合と同様とすることができます。

## 【0030】

また、触媒の低温活性を高めるため、第2被覆層の表層部にプラチナおよび／

またはロジウムを担持させる場合は、プラチナおよび／またはロジウムを含む塩の溶液を調製して、この溶液に上記で得られた排ガス浄化用触媒を浸漬し、所定量を含浸させればよい。その後、電気炉などで、たとえば600°Cで3時間焼成すればよい。

## 【0031】

## 【発明の実施の形態】

次に、本願発明の実施の形態を比較例とともに説明する。

## 【0032】

## 【実施例1】

アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) にパラジウム元素に換算して2.1重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に300°Cで3時間焼成することによってパラジウムが担持されたアルミナの粉末を得た。この粉末と硫酸バリウムをボールミルで混合・粉碎して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300°Cで3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。

## 【0033】

また、組成が  $\text{Ce}_{0.45}\text{Zr}_{0.48}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{1.96}$  のセリウム系複合酸化物 (CZY) ①にプラチナ元素に換算して1.1重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して0.4重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600°Cで3時間焼成することによってプラチナおよびロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物の粉末 (ア)を得た。

## 【0034】

一方、組成が  $\text{Zr}_{0.78}\text{Ce}_{0.16}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.04}\text{O}_{1.97}$  のジルコニア系複合酸化物 (ZCLN) にプラチナ元素に換算して1.5重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して2.0重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥した後に600°Cで3時間焼成することによってプラチナおよびロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物の粉末 (イ)を得た。

## 【0035】

粉末（ア）、粉末（イ）、活性アルミナおよびアルミナゾルをボールミルで混合・粉碎して得られたスラリーを、上記第1被覆層の上に付着させて乾燥した後、600℃で3時間焼成することによって第2被覆層を形成して本実施例の排ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層としてパラジウム1.5g、アルミナ70g、および硫酸バリウム20gが、第2被覆層としてプラチナ1.75g、ロジウム1.4g、セリウム系複合酸化物（CZY①）90g、ジルコニウム系複合酸化物（ZCLN）50g、アルミナ50gがそれぞれ付着されている。

## 【0036】

## 【実施例2】

アルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）にパラジウム元素に換算して3.0重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に300℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたアルミナの粉末を得た。この粉末、組成が $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{1.97}$ のセリウム系複合酸化物（CZY②）、および硫酸バリウムをボールミルで混合・粉碎して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。

## 【0037】

また、組成が $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{1.97}$ のセリウム系複合酸化物（CZY②）にプラチナ元素に換算して1.0重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して0.4重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってプラチナおよびロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物の粉末（ア）を得た。

## 【0038】

一方、組成が $\text{Zr}_{0.8}\text{Ce}_{0.16}\text{La}_{0.04}\text{O}_{1.98}$ のジルコニウム系複合酸化物（ZCL）にプラチナ元素に換算して1.5重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して2.0重量%となるように硝酸ロ

ジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600°Cで3時間焼成することによって白金およびロジウムが担持されたセリウム系複合酸化物の粉末(イ)を得た。

## 【0039】

粉末(ア)、粉末(イ)、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉碎して得られたスラリーを、上記第1被覆層の上に付着させて乾燥した後に、600°Cで3時間焼成することによって第2被覆層を形成して本実施例の排ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層としてパラジウム1.5g、アルミナ50g、セリウム系複合酸化物(CZY②)45g、および硫酸バリウム20gが、第2被覆層としてプラチナ1.5g、ロジウム1.3g、セリウム系複合酸化物(CZY②)75g、ジルコニウム系複合酸化物(ZCL)50g、アルミナ55gがそれぞれ付着されている。

## 【0040】

## 【実施例3】

アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )にパラジウム元素に換算して3.0重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に300°Cで3時間焼成することによってパラジウムが担持されたアルミナの粉末を得た。この粉末、組成が $\text{Ce}_{0.39}\text{Zr}_{0.53}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$ のセリウム系複合酸化物(CZY③)、および硫酸バリウムをボールミルで混合・粉碎して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300°Cで3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。

## 【0041】

また、組成が $\text{Ce}_{0.39}\text{Zr}_{0.53}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$ のセリウム系複合酸化物(CZY③)にプラチナ元素に換算して1.1重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して0.4重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600°Cで3時間焼成することによってプラチナおよびロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物の粉末(ア)を得た。

## 【0042】

一方、組成が $Zr_{0.60}Ce_{0.19}Pr_{0.17}O_{1.96}$ のジルコニウム系複合酸化物（ZCP）に白金元素に換算して1.5重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して2.0重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600°Cで3時間焼成することによってプラチナおよびロジウムが共存担持されたジルコニウム系複合酸化物の粉末（イ）を得た。

## 【0043】

粉末（ア）、粉末（イ）、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉碎して得られたスラリーを、上記第1被覆層の上に付着させて乾燥した後に、600°Cで3時間焼成することによって第2被覆層を形成して本実施例の排ガス浄化用触媒を得た。なお、この排気ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層としてパラジウム1.5g、アルミナ50g、セリウム系複合酸化物（CZY③）10g、および硫酸バリウム20gが、第2被覆層としてプラチナ1.75g、ロジウム1.4g、セリウム系複合酸化物（CZY③）90g、ジルコニウム系複合酸化物（ZCP）50g、アルミナ40gがそれぞれ付着されている。

## 【0044】

## 【実施例4】

実施例2で得た排ガス浄化用触媒に、さらにプラチナ元素に換算してモノリス担体1リットル当たり0.5gとなるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して0.1gとなるように硝酸ロジウム水溶液を含浸した。乾燥後、600°Cで3時間焼成し、本実施例の排ガス浄化用触媒を得た。なお、この排ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層としてパラジウム1.5g、アルミナ50g、セリウム系複合酸化物（CZY②）45g、および硫酸バリウム20gが、第2被覆層としてプラチナ1.5g、ロジウム1.3g、セリウム系複合酸化物（CZY②）75g、ジルコニウム系複合酸化物（ZCL）50g、アルミナ55gがそれぞれ付着され、さらに第2被覆層の表層部にはプラチナ0.5g、ロジウム0.1gが共存担持されてい

る。

【0045】

【実施例5】

アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) にパラジウム元素に換算して 2.6 重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に 300°C で 3 時間焼成することによってパラジウムが担持されたアルミナの粉末を得た。この粉末、組成が  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{1.97}$  のセリウム系複合酸化物 (CZY②)、および硫酸バリウムをボールミルで混合・粉碎して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300°C で 3 時間焼成することによって第 1 被覆層を形成した。

【0046】

また、組成が  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{1.97}$  のセリウム系複合酸化物 (CZY②) にプラチナ元素に換算して 1.2 重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して 0.13 重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に 600°C で 3 時間焼成することによってプラチナおよびロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物の粉末 (ア) を得た。

【0047】

一方、組成が  $\text{Zr}_{0.78}\text{Ce}_{0.16}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.04}\text{O}_{1.97}$  のジルコニウム系複合酸化物 (ZCLN) にプラチナ元素に換算して 1.8 重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して 0.6 重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に 600°C で 3 時間焼成することによってプラチナおよびロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物の粉末 (イ) を得た。

【0048】

粉末 (ア)、粉末 (イ)、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉碎して得られたスラリーを、上記第 1 被覆層の上に付着させて乾燥した後に、600°C で 3 時間焼成することによって第 2 被覆層を形成した。さらに、プラチナ元素に換算してモノリス担体 1 リットル当たり 0.2 g となるようにジ

ニトロジアンミン白金溶液を含浸して乾燥した後、600℃で3時間焼成し、第2被覆層の表層部にプラチナを単独担持して本実施例の排ガス浄化用触媒を得た。本実施例の排ガス浄化用触媒を得た。なお、この排ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層としてパラジウム1.3g、アルミナ50g、セリウム系複合酸化物(CZY②)45g、および硫酸バリウム20gが、第2被覆層としてプラチナ1.8g、ロジウム0.4g、セリウム系複合酸化物(CZY②)75g、ジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)50g、アルミナ55gがそれぞれ付着され、第2被覆層の表層部にはプラチナ0.2gが単独担持されている。

## 【0049】

## 【実施例6】

アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )にパラジウム元素に換算して2.5重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に300℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたアルミナの粉末を得た。この粉末、組成が $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{1.97}$ のセリウム系複合酸化物(CZY②)、および硫酸バリウムをボールミルで混合・粉碎して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。

## 【0050】

また、組成が $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{1.97}$ のセリウム系複合酸化物(CZY②)にプラチナ元素に換算して1.5重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して0.13重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってプラチナおよびロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物の粉末(ア)を得た。

## 【0051】

一方、組成が $\text{Zr}_{0.78}\text{Ce}_{0.16}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.04}\text{O}_{1.97}$ のジルコニウム系複合酸化物(ZCLN)にプラチナ元素に換算して2.0重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して0.4重量%となるよ

うに硝酸ロジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に600℃で3時間焼成することによってプラチナおよびロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物の粉末（イ）を得た。

## 【0052】

粉末（ア）、粉末（イ）、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉碎して得られたスラリーを、上記第1被覆層の上に付着させて乾燥した後に、600℃で3時間焼成することによって第2被覆層を形成した。さらに、ロジウム元素に換算してモノリス担体1リットル当たりに0.1gとなるように硝酸ロジウム水溶液を含浸して乾燥した後、600℃で3時間焼成し、第2被覆層の表層部にロジウムを単独担持して本実施例の排ガス浄化用触媒を得た。本実施例の排ガス浄化用触媒を得た。なお、この排ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層にはパラジウム1.0g、アルミナ40g、セリウム系複合酸化物（CZY②）20g、および硫酸バリウム20gが、第2被覆層にはプラチナ2.2g、ロジウム0.4g、セリウム系複合酸化物（CZY②）80g、ジルコニウム系複合酸化物（ZCLN）50g、アルミナ60gがそれぞれ付着されている。

## 【0053】

## 【比較例A】

組成がCe<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>のセリウム系複合酸化物（CZ）にパラジウム元素に換算して3.2重量%となるように硝酸パラジウム水溶液を含浸し、これを乾燥させた後に300℃で3時間焼成することによってパラジウムが担持されたセリウム系複合酸化物（CZ）の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、アルミナゾル、および硫酸バリウムをボールミルで混合・粉碎して得られたスラリーを、モノリス担体に付着させて乾燥した後に、300℃で3時間焼成することによって第1被覆層を形成した。

## 【0054】

一方、組成がCe<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>のセリウム系複合酸化物（CZ）にプラチナ元素に換算して2.0重量%となるようにジニトロジアンミン白金溶液を含浸し、ロジウム元素に換算して1.7重量%となるように硝酸ロジウム水溶液を含

浸し、これを乾燥させた後に600°Cで3時間焼成することによってプラチナおよびロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物の粉末を得た。この粉末、活性アルミナ、およびアルミナゾルをボールミルで混合・粉碎して得られたスラリーを、上記第1被覆層の上に付着させて乾燥した後に、600°Cで3時間焼成することによって第2被覆層を形成して本比較例の排ガス浄化用触媒を得た

#### 【0055】

なお、この排ガス浄化用触媒には、モノリス担体1リットルに対して、第1被覆層としてパラジウム1.5g、アルミナ50g、セリウム系複合酸化物(CZ)45g、および硫酸バリウム20gが、第2被覆層としてプラチナ1.5g、ロジウム1.3g、セリウム系複合酸化物(CZ)75g、アルミナ75gがそれぞれ付着されている。

#### 【0056】

##### 【各触媒の性能評価】

以上に説明した実施例1～6、および比較例Aに係る排ガス浄化用触媒について、下記の耐久試験を行った後に、排ガスの浄化性能について以下に述べる項目を評価した。

#### 【0057】

##### 【耐久試験】

(1150A1耐久)

耐久試験は、排気量4リッター・V型8気筒エンジンを実車に搭載し、このエンジンの片バンク(4気筒)に上記のようにして形成された排ガス浄化用触媒を装着することにより行った。具体的には、以下に説明するサイクルを1サイクル(30秒)とし、このサイクルを5760回繰り返して計48時間行った。その後、空燃比A/F=14.3、900°Cで2時間アニーリングを行なった。

#### 【0058】

図1に示すように、0～5秒の間はフィードバック制御によって理論空燃比(A/F=14.6)、すなわちストトイキ状態に維持された混合気をエンジンに供給するとともに、排ガス浄化用触媒の内部温度が850°C近辺となるように設定し、5～7秒の間はフィードバック制御を行わずに燃料を過剰に噴射して燃料リ

ッチな状態 ( $A/F = 11.2$ ) の混合気をエンジンに供給した。また、7~28秒の間は引き続いてフィードバック制御を行わずに燃料を過剰に供給したまま上記排ガス浄化用触媒の上流側から導入管を介してエンジンの外部から二次空気を吹き込んで上記排ガス浄化用触媒(ハニカム担体)内部で過剰な燃料と二次空気を反応させて温度を上昇させた。このときの触媒床内最高温度は1150°Cであった。過剰燃料と二次空気が供給される7~28秒の間は、空燃比はストイキ状態よりもややリーン状態 ( $A/F = 14.8$ ) とされている。最後の28~30秒の間は、空気が供給されてリーン状態 ( $A/F = 19.0$ ) とされている。以上のサイクルの間、上記排ガス浄化用触媒の温度は、ハニカム担体の中心部に挿入した熱電対によって計測した。なお、燃料(ガソリン)には上記耐久中(48時間)にリンがリン元素として816mg触媒に付着するようにリン化合物を添加し、排気ガス中に含まれるリンによって触媒が被毒されたようにした。

#### 【0059】

##### [排ガスの浄化性能の評価]

###### (炭化水素50%浄化温度の測定)

エンジンにストイキ状態の混合気を供給し、この混合気の燃焼によって排出される排ガスの温度を30°C/minの割合で上昇させつつ上記排ガス浄化用触媒に供給して、上記排ガス浄化用触媒によって排ガス中の炭化水素が50%浄化されるときの温度をそれぞれ測定した。この測定は、排ガスの空間速度(SV)を90000/hとして行った。なお、エンジンに供給される混合気は、フィードバック制御によって略ストイキ状態とされているが、そのA/F値は14.6±1.0である。

#### 【0060】

###### (CO-NOXクロス点浄化率の測定)

混合気を燃料リッチな状態からリーン状態に変化させつつ、この混合気をエンジンに供給し、供給された混合気をエンジンで燃焼させたとき排出される排ガス中に含まれるCOおよびNO<sub>X</sub>が上記ハニカム担体によって浄化される割合をそれぞれ測定し、これらの成分の浄化率が一致するときの浄化率をCO-NOXクロス点浄化率として測定した。なお、この測定は、エンジンを実際に自動車に搭

載させた状態ではなく、エンジンのみの状態で行なった。また、上記排ガス浄化用触媒に供給される排ガスの温度は460℃であり、その空間速度SVは90000/hである。

【0061】

(排ガスの浄化性能の評価結果)

本発明の被覆層を2層にした場合の排ガス浄化用触媒の構成および各触媒の浄化性能を評価した結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

	触媒組成 (モノリス担体リットル当たりの担持重量)		CO-NOx クロスボイント 浄化率 (%)	HC50% 浄化温度 (°C)
	第1被覆層(g/l-cat)	第2被覆層(g/l-cat)		
実施例1	Pd(1.5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (70) BaSO <sub>4</sub> (20)	Pt-Rh(1.0-0.4)/CZY①(90) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50) Pt-Rh(0.75-1.0)/ZCLN(50)	97.0	330
実施例2	Pd(1.5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50) CZY②(45) BaSO <sub>4</sub> (20)	Pt-Rh(0.75-0.3)/CZY②(75) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55) Pt-Rh(0.75-1.0)/ZCL(50)	96.7	345
実施例3	Pd(1.5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50) CZY③(10) BaSO <sub>4</sub> (20)	Pt-Rh(1.0-0.4)/CZY③(90) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40) Pt-Rh(0.75-1.0)/ZCP(50)	98.0	340
実施例4	Pd(1.5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50) CZY②(45) BaSO <sub>4</sub> (20)	Pt-Rh(0.75-0.3)/CZY②(75) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55) Pt-Rh(0.75-1.0)/ZCL(50) (表層担持) Pt-Rh(0.5-0.1)	98.0	315
実施例5	Pd(1.3)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50) CZY②(45) BaSO <sub>4</sub> (20)	Pt-Rh(0.9-0.1)/CZY②(75) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55) Pt-Rh(0.9-0.3)/ZCLN(50) (表層担持) Pt(0.2)	94.0	340
実施例6	Pd(1.0)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40) CZY②(20) BaSO <sub>4</sub> (20)	Pt-Rh(1.2-0.1)/CZY②(80) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60) Pt-Rh(1.0-0.2)/ZCLN(50) (表層担持) Rh(0.1)	94.5	345
比較例A	Pd(1.5)/CZ(45) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50) BaSO <sub>4</sub> (20)	Pt-Rh(1.5-1.3)/CZ(75) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (75)	82.0	375

但し:

CZY① : Ce<sub>0.45</sub>Zr<sub>0.48</sub>Y<sub>0.07</sub>O<sub>1.96</sub>CZY② : Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.45</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>1.97</sub>CZY③ : Ce<sub>0.39</sub>Zr<sub>0.53</sub>Y<sub>0.08</sub>O<sub>1.96</sub>ZCL : Zr<sub>0.80</sub>Ce<sub>0.16</sub>La<sub>0.04</sub>O<sub>1.98</sub>ZCLN : Zr<sub>0.78</sub>Ce<sub>0.16</sub>La<sub>0.02</sub>Nd<sub>0.04</sub>O<sub>1.97</sub>ZCP : Zr<sub>0.50</sub>Ce<sub>0.19</sub>Pr<sub>0.17</sub>O<sub>1.96</sub>CZ : Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>

## 【0063】

表1から、第1被覆層においてパラジウムをセリウム系複合酸化物(CZ)に担持させた比較例Aよりも、同量のパラジウムをアルミナに担持させた実施例1の方がHC50%浄化温度が低下し、また、CO-NOxクロスボイント浄化率

が上昇していることが明らかである。このことから、パラジウムをアルミナに担持させて第1被覆層に含ませると低温における触媒活性が改善され、また排ガスの浄化性能が著しく向上することが分かる。

#### 【0064】

実施例2は、第1被覆層において、パラジウムを担持したアルミナとともに、セリウム系複合酸化物（CZY②）を存在させた場合であるが、実施例1に比べてHC50%浄化温度がやや上昇するものの、第2被覆層におけるプラチナ、ロジウムの使用量が実施例1よりも少ない状態（Pt：1.75gから1.5gに減少、Rh：1.4gから1.3gに減少）でも実施例1とほぼ同等の排ガスの浄化性能が得られている。

#### 【0065】

実施例3は、第1被覆層においてパラジウムを担持したアルミナとともに存在させるセリウム系複合酸化物（CZY③）の量を減少し、第2被覆層におけるプラチナ、ロジウムの使用量を実施例1と同量にした場合であるが、CO-NOxクロスポイント浄化率が向上していることが明らかである。

#### 【0066】

実施例4は、実施例2において、第2被覆層の表層部にプラチナ、ロジウムを担持させた場合である。実施例4では、排ガスの浄化性能の向上とともに低温活性が著しく改善されている。これは表層部に担持されたプラチナ、ロジウムが排ガスが低温状態にある場合でも触媒活性を示す、いわゆる火付け効果を發揮し、それが触媒全体を活性化させ、HC50%浄化温度を大きく引き下げ、同時に優れた排ガスの浄化性能をも發揮したものと思われる。

#### 【0067】

また、プラチナを単独で表層部に担持させた実施例5、およびロジウムを単独で表層部に担持させた実施例6においても、排ガス浄化用触媒全体としてのロジウムが少ないとかかわらず、CO-NOxクロスポイント浄化率およびHC50%浄化温度が十分に改善されている。

#### 【0068】

#### 【発明の効果】

以上に説明したように、本発明の排ガス浄化触媒は、（1）パラジウムを担持したアルミナが内側の第1被覆層に存在するため、パラジウムの活性を低下させる排ガス中の被毒成分の影響を低減させることができ、その結果、低温でも酸化反応を効率よく行なうことができる。（2）高温に曝される第2被覆層においてはプラチナおよびロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物とプラチナおよびロジウムが担持されたジルコニウム系複合酸化物が高温での耐久性を發揮するとともに、優れた排ガスの浄化性能を發揮する。（3）第2被覆層の表層部にプラチナおよび／またはロジウムを担持させると、さらに低温でも優れた触媒活性を發揮させることができる、等格段に浄化性能が改善されている。

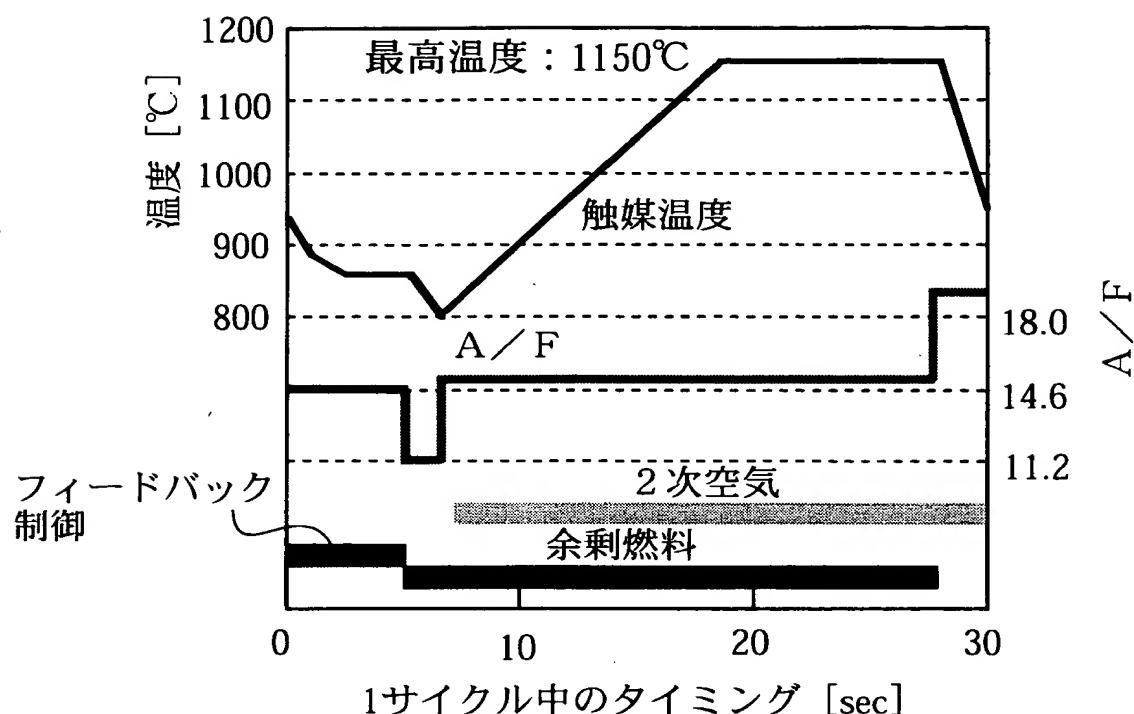
【図面の簡単な説明】

【図1】

耐久試験（1150A I耐久）を説明するための図である。

【書類名】 図面

【図1】



耐久条件：触媒内最高温度1150°C+リン(P)被毒  
 リン(P)被毒：耐久中のガソリンにリンを添加  
 本モードを48時間耐久後、2時間アニーリング

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 内燃機関が十分に暖機されていない段階で排出される低温排ガスに対しても、触媒活性を十分に発揮するとともに、高温における耐久性が高い排ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 パラジウムが担持されたアルミナを含む第1被覆層を耐熱性支持担体上に形成し、プラチナとロジウムが共存担持されたセリウム系複合酸化物およびジルコニウム系複合酸化物の双方を含む第2被覆層を第1被覆層上に形成した。好ましくは、第2被覆層の表層部にさらに、プラチナおよびロジウムが共存担持し、あるいはプラチナまたはロジウムを単独担持させ、また第1被覆層内には、無機酸のバリウム塩を含有させる。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002967]

1. 変更年月日 1990年 8月21日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府池田市ダイハツ町1番1号

氏 名 ダイハツ工業株式会社